

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000119316 A**(43) Date of publication of application: **25 . 04 . 00**

(51) Int. Cl. **C08F 4/642**  
**C08F 10/00**

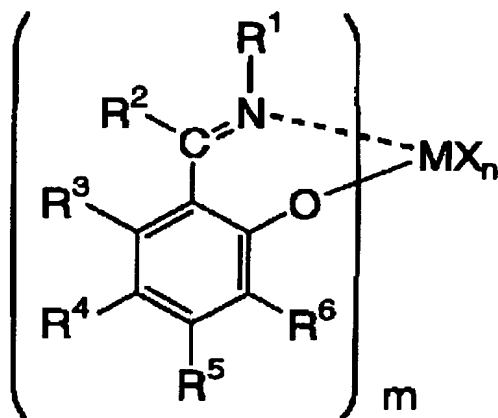
(21) Application number: **10298890**(22) Date of filing: **20 . 10 . 98**(71) Applicant: **MITSUI CHEMICALS INC**

(72) Inventor: **TSURU KAZUTAKA**  
**TAKAGI YUKIHIRO**  
**MITANI MAKOTO**  
**FUJITA TERUNORI**

**(54) CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND POLYMERIZATION OF OLEFIN****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst for olefin polymerization, manifesting excellent olefin polymerization activity useful for polymerization of olefins by using a specific transition metal compound.

**SOLUTION:** This catalyst comprises (A) a transition metal compound expressed by the formula (M is a transition metal atom of the fourth to fifth groups of the periodic table; (m) is 1 to 2; R<sup>1</sup> is a 1 to 30C fluorine containing hydrocarbon; R<sup>2</sup> to R<sup>5</sup> are each a hydrocarbon, H, a hydrocarbon-substituted silyl; R<sup>6</sup> is a hydrocarbon, a hydrocarbon-substituted silyl; (n) is an integer satisfying the valency of M; X is H, a halogen, a hydrocarbon or the like), and preferably, (B) at least a compound selected from (i) an organometallic compound (e.g.; trimethyl aluminum or the like), (ii) an organoaluminumoxy compound (e.g.; methyl boronate or the like) and (iii) a compound forming an ion pair by reaction with the component (A) (e.g.; a Lewis acid or the like).



COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119316

(P2000-119316A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C 0 8 F 4/642  
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/00

テーマコード(参考)

4 J 0 2 8  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平10-298890

(22) 出願日

平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 津留和孝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 高木幸浩

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 三谷誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

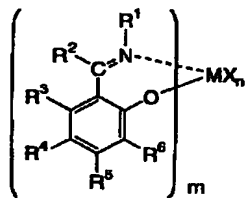
(57) 【要約】

【課題】 新規なオレフィン重合用触媒、該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供する。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、下記式で表される遷移金属化合物 (A)、または下記式で表される遷

移金属化合物 (A) と、(B) 有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

【化1】

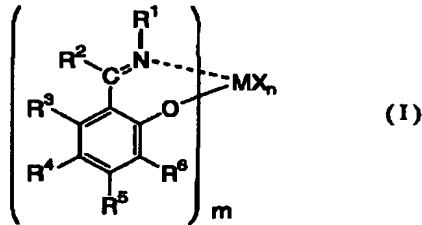


M: 周期表第4～5族の遷移金属原子  
 R<sup>1</sup>: 炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基  
 R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>: 水素、炭化水素基、炭化水素置換シリル基  
 R<sup>7</sup>: 炭化水素基、炭化水素置換シリル基  
 m: 1または2      n: Mの価数を満たす数  
 X: ハロゲン、炭化水素等

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

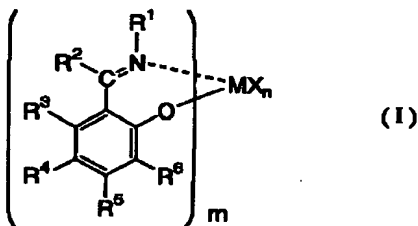
## 【化 1】



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R<sup>1</sup>は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なっているもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基、炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項 2】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

## 【化 2】



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R<sup>1</sup>は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なっているもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基、炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有

基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項 3】 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、Mが周期表第4族の遷移金属原子であり、mが2であり、R<sup>1</sup>がフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基を有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基であり、nが2である、請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 4】 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、R<sup>1</sup>がフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基からなる群より選ばれる置換基を2つ以上有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基である、請求項3に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 5】 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、Mがチタン原子であり、R<sup>1</sup>がビス(トリフルオロメチル)フェニル基である、請求項3に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 6】 請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 一般にポリオレフィン、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。

【0003】 オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体得られるという特徴がある。このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報参照)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報参照)などが知られている。また、最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物(国際公開特許第9623010号参照)が提案されている。

【0004】 さらに最近新しいオレフィン重合触媒として、本願出願人は特願平10-132706号として、サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を提案している。この場合、中心金属としてチタンを用いると、分子量が高く優れた性状を有するポリオレフィン

が製造できるが、その重合活性を実用レベルとするためには、さらなる改良が望まれている。

#### 【0005】

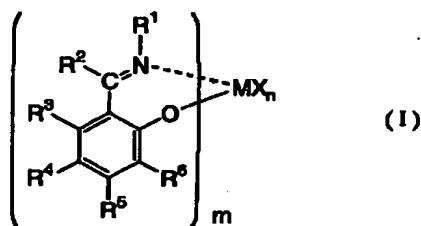
【発明の目的】本発明は優れたオレフィンの重合活性を有するオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。さらには、このオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

#### 【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、  
(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物からなることを特徴としている。

#### 【0007】

##### 【化3】



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R<sup>1</sup>は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基、炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

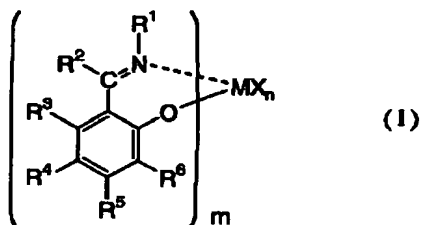
【0008】また本発明のオレフィン重合用触媒は、

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることが好ましい。

#### 【0009】

##### 【化4】



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R<sup>1</sup>は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基、炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0010】本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、Mが周期表第4族の遷移金属原子であり、mが2であり、R<sup>1</sup>がフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基を有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基であり、nが2であることが好ましい。

【0011】また本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、R<sup>1</sup>がフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基からなる群より選ばれる置換基を2つ以上有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0012】本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、Mがチタン原子であり、R<sup>1</sup>がビス (トリフルオロメチル) フェニル基であることが特に好ましい。

【0013】また本発明のオレフィンの重合方法は、前記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合することを特徴としている。

#### 【0014】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0015】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0016】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、あるいは、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物

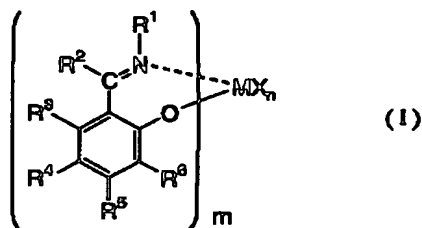
(A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

【0017】〔(A) 遷移金属化合物〕本発明で用い

られる (A) 遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

【0018】

【化5】



(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式 (I) 中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは4族の金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

【0019】mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。R<sup>1</sup>は、炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シシル基を示し、R<sup>7</sup>は、炭化水素基、炭化水素置換シシル基を示す。またR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0020】R<sup>1</sup>の炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基として、具体的にはトリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントレニル、パーフルオロアントラセニル、などが挙げられる。

【0021】好ましくは、R<sup>1</sup>はフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基を有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基であり、具体的にはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テ

ラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントレニル、パーフルオロアントラセニル、などが挙げられる。

【0022】より好ましくは、R<sup>1</sup>はフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基からなる群より選ばれる置換基を2つ以上有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基であり、具体的にはジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、などが挙げられる。

【0023】これらフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基からなる群より選ばれる置換基を2つ以上有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基においては、2つ以上の置換基の位置に特に制限はない。

【0024】特に好ましくは、R<sup>1</sup>は、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基である。この場合、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、などを具体的に例示できる。

【0025】R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>の炭化水素基としては、たとえば炭素数1～30のものがあげられる。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；

シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数 5～30 の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0026】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0027】 $R^2 \sim R^5$  の炭化水素置換シリル基としては、たとえば炭素数の合計が 1～30 の基を挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

【0028】 $R^6$  の炭化水素基としては、たとえば炭素数 1～30 のものがあげられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3～30、好ましくは 3～20 の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数が 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基、炭素原子数が 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられ、より好ましくは、*tert*-ブチル基である。

【0029】 $R^6$  の炭化水素置換シリル基としては、 $R^2 \sim R^5$  と同じものが挙げられる。

【0030】 $n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、具体的には 2～4 の整数であり、好ましくは 2 である。 $X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示

される複数の基は互いに同一であっても、異なってもよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0031】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記  $R^2 \sim R^5$  で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3～30 のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数 1～20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0032】ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0033】酸素含有基としては、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】イオウ含有基としては、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】窒素含有基として具体的には、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチ

ルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】ホウ素含有基として具体的には、BR<sub>n</sub>（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

【0037】リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。 \*

\* 【0039】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0040】ハロゲン含有基として具体的には、PF<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>などのフッ素含有基、ClO<sub>4</sub>、SbCl<sub>6</sub>などの塩素含有基、IO<sub>4</sub>などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】アルミニウム含有基として具体的には、AlR<sub>3</sub>（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

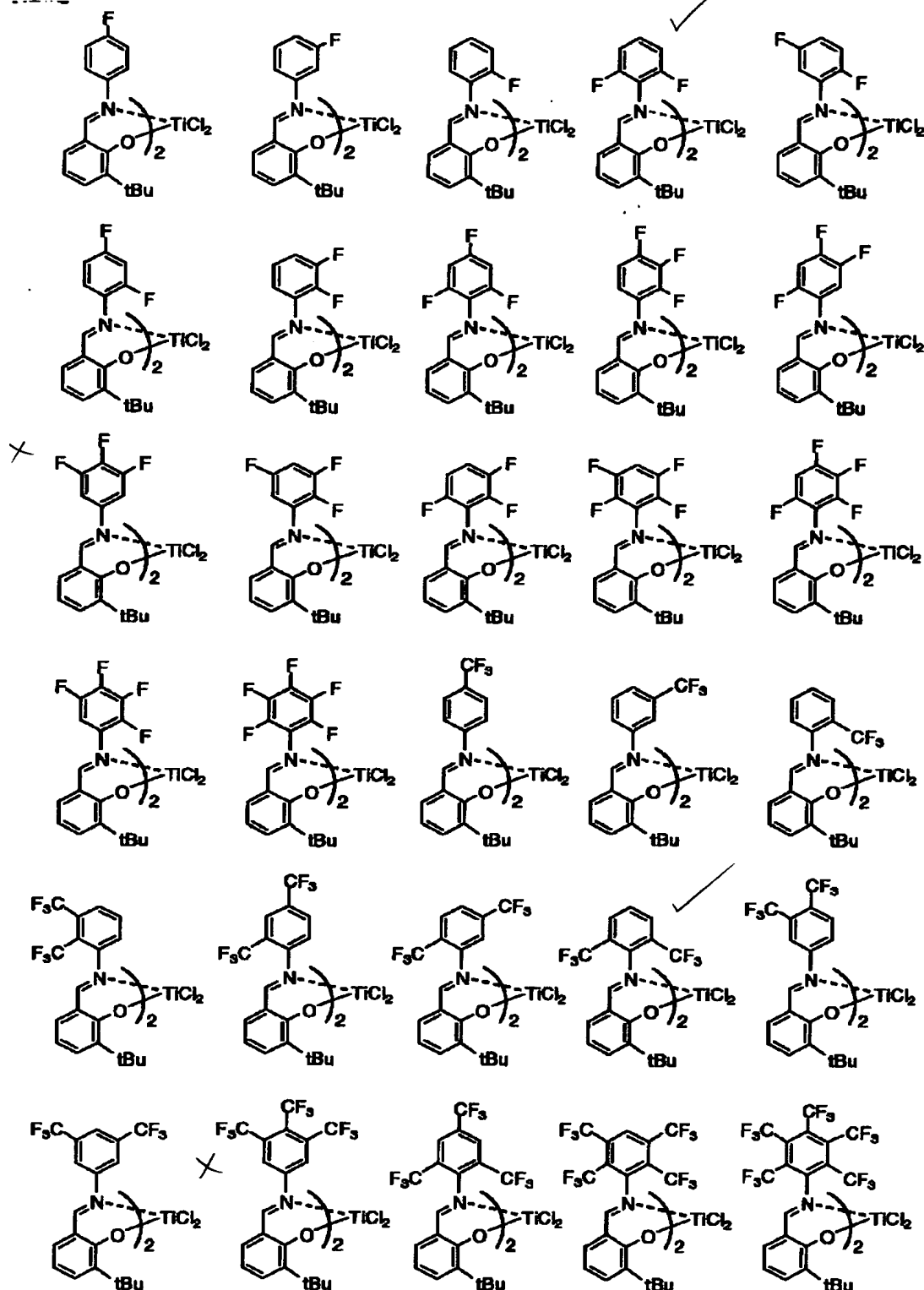
【0042】本発明で用いられる遷移金属化合物（A）の好ましい構造としては、前記一般式（I）Mが周期表第4族の遷移金属原子であり、mが2であり、R'が少なくとも2つ以上のフッ素置換基またはフッ素含有炭化水素置換基を有する炭素数6～30の芳香族炭化水素基であることが好ましい。また、Mがチタン原子であり、R'がビス（トリフルオロメチル）フェニル基であり、R<sup>2</sup>が $\pi$ -ブチル基であることが特に好ましい。

【0043】以下に、上記一般式（I）で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0044】

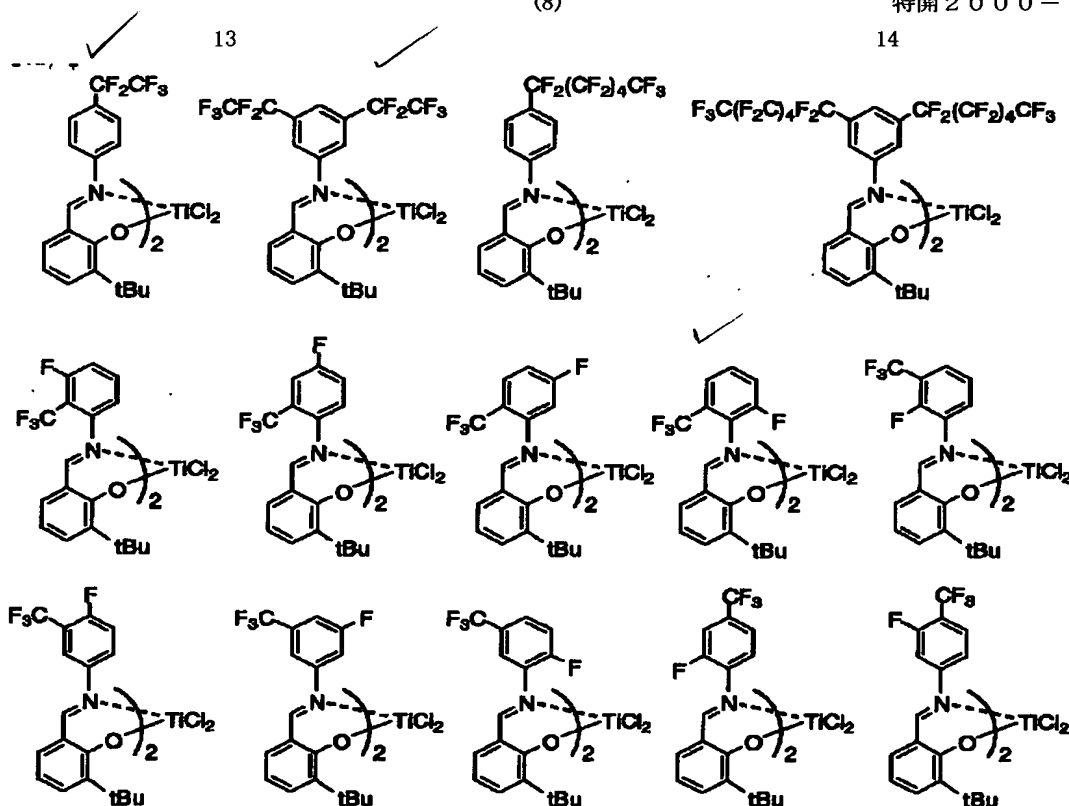
【化6】





【0045】

【化7】



なお、上記例示中、Buはブチル基を示す。

【0046】本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0047】このような遷移金属化合物(A)の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

【0048】まず、遷移金属化合物(A)を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 $\text{R}^1\text{-NH}$ の第1級アミン類化合物( $\text{R}^1$ は前記と同義である。)、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~48時間搅拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

【0049】次に、こうして得られた配位子を遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフ

エノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 $-78^\circ\text{C}$ から室温、もしくは還流条件下で、約1~48時間搅拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、この限りではない。

【0050】また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $\text{R}^1\sim\text{R}^2$ の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。

【0051】また、遷移金属化合物を単離せず、配位子と金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

【0052】以上のような遷移金属化合物(A)は、1種単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0053】〔(B-1)有機金属化合物〕本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0054】(B-1a) 一般式  $R^*Al(OR^b)_mH_nX$

(式中、 $R^*$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0055】(B-1b) 一般式  $M^2AlR^c$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^c$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0056】(B-1c) 一般式  $R^*R^bM^3$

(式中、 $R^*$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0057】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

【0058】一般式  $R^*Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^*$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^*AlX_{3-m}$

(式中、 $R^*$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^*AlH_{3-m}$

(式中、 $R^*$ は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^*Al(OR^b)_qX$

(式中、 $R^*$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0059】(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ $n$ -アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-

ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

【0060】トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_2Al(C_6H_{13})$ 、

(式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

【0061】イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

【0062】 $R^*_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

【0063】ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミ

ニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0064】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0065】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0066】またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0067】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0068】(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0069】上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0070】〔(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物〕本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0071】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒ

ドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0072】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0073】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0074】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0075】上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0076】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

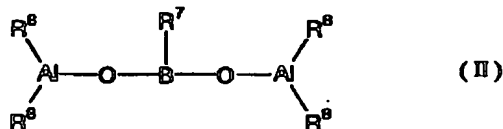
【0077】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

【0078】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0079】

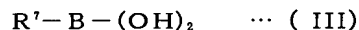
【化8】

19



式中、 $R^7$ は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 $R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0080】前記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 $R^7$ は前記と同じ基を示す。)有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80^\circ\text{C}$ ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0081】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0082】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0083】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0084】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0085】〔(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物〕本発明で用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」とい

う。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオ

20

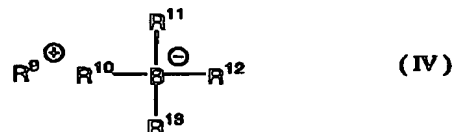
ン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0086】具体的には、ルイス酸としては、 $BR$ 、( $R$ は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0087】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

【0088】

【化9】



式中、 $R^9$ としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0089】 $R^{10} \sim R^{18}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0090】前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0091】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0092】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホ

ニウムカチオンなどが挙げられる。

【0093】R<sup>9</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0094】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0095】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

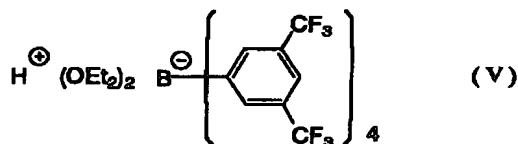
【0096】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0097】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0098】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（V）または（VI）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0099】

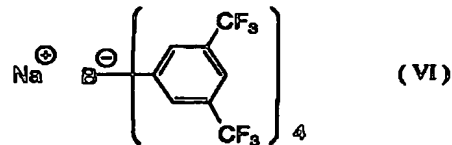
【化10】



\*（式中、Etはエチル基を示す。）

【0100】

【化11】



ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン（14）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0101】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、6,9-ジカルバデカボラン（14）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカボラン（13）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（14）、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート（13）、トリ（n-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート（12）、トリ（n-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレー

ト、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩;

【0102】トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0103】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セ

シウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

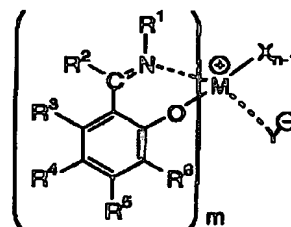
【0104】上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0105】本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどのイオン化イオン性化合物 (B-3) を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体が得られる。

【0106】本発明に係るオレフィン重合触媒は (A) 前記 (I) で表される遷移金属化合物を単独で用いても良いし、(A) 前記 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物 (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、及び (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物とから形成されてもよく、この場合、これらの化合物は重合系内において

【0107】

【化12】



のような化合物が形成される。(式中の  $R^1 \sim R^6$ 、 $M$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $X$  は (I) と同じであり、 $Y$  はいわゆる弱配位性のアニオンを示す。)

【0108】この式で金属  $M$  と  $Y$  の結合は共有結合していても良いし、イオン結合していても良い。式中の  $R^1 \sim R^6$ 、 $M$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $X$  の具体例は (I) と同じであり、 $Y$  の例としては、

Chemical Review誌88巻1405ページ(1988年)

40 Chemical Review誌93巻927ページ(1993年)

WO 98/30612 6ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられ、具体的には

$AlR_4^-$

( $R$  は一種でも二種以上でもよく、酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子またはそれらを含有する置換基、及び脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基で酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子を含有する置換基を有していてもよい)

50  $BR_4^-$

(Rは一種でも二種以上でもよく、酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子またはそれらを含有する置換基、及び脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基で酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子を含有する置換基を有していてもよい)

または  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、p-トルエンスルホネート等が挙げられる。

【0109】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような担体(C)を用いることもできる。

【0110】[(C)担体]本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0111】このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0112】多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。

【0113】なお、上記無機酸化物は、少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0114】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0115】無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってこれらを微粒子状に析出させたものを用いることもでき

る。

【0116】本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0117】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0118】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0119】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 $20\text{\AA}$ 以上の細孔容積が $0.1\text{cc/g}$ 以上のものが好ましく、 $0.3\sim5\text{cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20\sim3\times10^4\text{\AA}$ の範囲について測定される。

【0120】半径 $20\text{\AA}$ 以上の細孔容積が $0.1\text{cc/g}$ より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0121】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。



【0122】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_2O_3(OH)_2]^{+}$ 、 $[Zr_2(OH)_4]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_4]^{+}$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合体、 $SiO_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0123】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0124】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0125】有機化合物としては、粒径が10～300  $\mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0126】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物（A）と、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

【0127】〔（D）有機化合物成分〕本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用され

る。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0128】アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{14}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 $R^{14}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0129】アルコール類としては、 $R^{14}$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の $\alpha$ 、 $\alpha'$ -位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

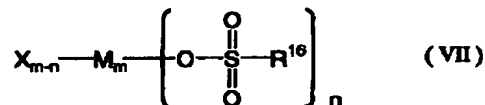
【0130】カルボン酸としては、通常、 $R^{15}-COOH$ で表されるものが使用される。 $R^{15}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

【0131】燐化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有する燐酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

【0132】スルホン酸塩としては、下記一般式（VI）で表されるものが使用される。

【0133】

【化13】



式中、Mは周期表1～14族の元素である。 $R^{16}$ は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。 $X$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。 $m$ は1～7の整数であり、 $n$ は $1 \leq n \leq 7$ である。

【0134】図1および図2に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

【0135】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 成分（A）および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0136】上記（2）～（5）の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

【0137】成分（B）が担持されている上記（4）（5）の

各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

【0138】また、上記の成分 (C) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてよい。

【0139】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0140】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0141】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-12}$  ～  $10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-10}$  ～  $10^{-3}$  モルになるような量で用いられる。

【0142】成分 (B-1) は、成分 (B-1) と、成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-1) / M] が、通常 0.01 ～ 100000、好ましくは 0.05 ～ 50000 となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-2) / M] が、通常  $10 \sim 500000$ 、好ましくは  $20 \sim 100000$  となるような量で用いられる。成分 (B-3) は、成分 (B-3) と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-3) / M] が、通常 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 5 となるような量で用いられる。

【0143】成分 (D) は、成分 (B) が成分 (B-1) の場合には、モル比 [(D) / (B-1)] が通常 0.01 ～ 10、好ましくは 0.1 ～ 5 となるような量で、成分 (B) が成分 (B-2) の場合には、モル比 [(D) / (B-2)] が通常 0.001 ～ 2、好ましくは 0.005 ～ 1 となるような量で、成分 (B) が成分 (B-3) の場合には、モル比 [(D) / (B-3)] が通常 0.01 ～ 10、好ましくは 0.1 ～ 5 となるような量で用いられる。

【0144】また、このようなオレフィン重合用触媒を

用いたオレフィンの重合温度は、通常  $-50 \sim +200$  °C、好ましくは  $0 \sim 170$  °C の範囲である。重合圧力は、通常常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

【0145】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の違いにより調節することもできる。

【0146】このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が 3 ～ 30、好ましくは 3 ～ 20 の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；

【0147】極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ (2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル類；フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニルなどのハロゲン化オレフィン類などを挙げるができる。

【0148】また、オレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が 4 ～ 30、好ましくは 4 ～ 20 であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的に

は、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；

【0149】さらにオレフィンとして、芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0150】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が狭く、高分子量の重合体が得られる。また本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が狭く、高分子量の重合体が製造できる。

#### 【0151】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0152】なお、合成例で得られた化合物の構造は、FD-質量分析（日本電子SX-102A）等を用いて決定した。

【0153】また、本実施例において、極限粘度 $[\eta]$ は、135℃、デカリン中で測定した。

#### 【0154】

【合成例1】十分に窒素置換した100mlの反応器にエタノール75ml、3,5-ビス（トリフルオロメチル）アニリン3.44g（15.0mmol）、3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド1.79g（10.0mmol）および少量のギ酸を装入し、室温で24時間撹拌を続けた。この反応液を減圧濃縮して下記式（a）で示される黄色針状結晶の化合物を2.81g（収率72%）得た。

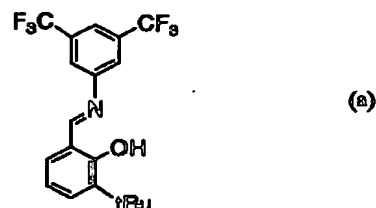
#### 【0155】

#### 【化14】

(17)

特開2000-119316

32

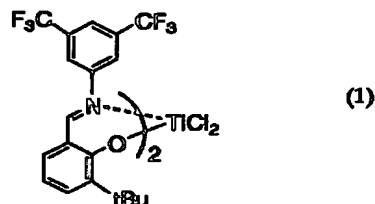


(a)

\* 十分に窒素置換した30mlの反応器に上記で得られた化合物（a）0.779g（2.00mmol）と無水ジエチルエーテル20mlを仕込み、-78℃に冷却し、撹拌した。これに*n*-ブチルリチウム1.43ml（*n*-ヘキサン溶液、1.54N、2.20mmol）を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で4時間撹拌後、-78℃に冷却した四塩化チタン2.00ml（1.00mmol）のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ろ液から析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式（1）で示される赤茶色の化合物を0.269g（収率30%）得た。なお、化合物（1）のFD-質量分析の結果は、894（M<sup>+</sup>）であった。

#### 【0156】

#### 【化15】



(1)

#### 【0157】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレープにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、引き続き、チタン化合物（1）を0.0005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で5分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン（PE）を1.70g得た。チタン1mmol当たりの重合活性は40.8kgであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は11.90dl/gであった。

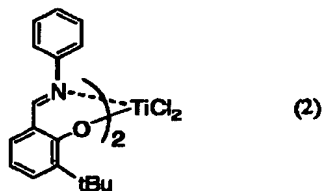
#### 【0158】

\* 【比較例1】実施例1において、チタン化合物（1）を下記チタン化合物（2）0.005mmolに変更し、重合時間を10分間とした他は同様に重合をおこない、ポリエチレン（PE）を2.80g得た。チタン1mm

0.1 当たりの重合活性は 3.36 kg であり、得られたポリエチレンの極限粘度  $[\eta]$  は 6.09 dl/g であった。

【0159】

【化16】



\* 【図面の簡単な説明】

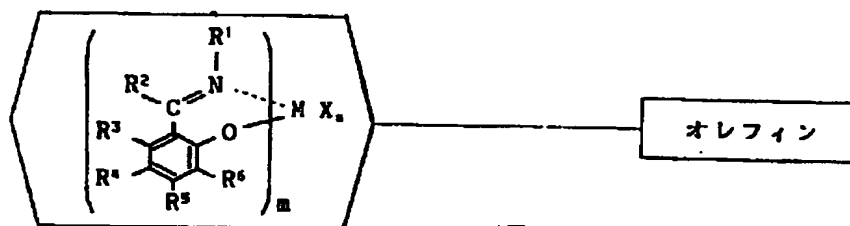
【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図2】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

\*

【図1】

(A) 遷移金属成分



M: 周期表第4～5族の遷移金属原子

R<sup>1</sup>: 炭素数1～30のフッ素含有炭化水素基

R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>: 水素、炭化水素基、炭化水素置換シリル基

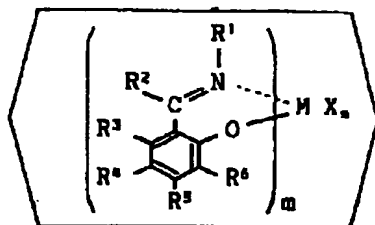
R<sup>7</sup>: 炭化水素基、炭化水素置換シリル基

m: 1 または 2      n: Mの価数を満たす数

X: ハロゲン、炭化水素等

【図 2】

## (A) 遷移金属成分



M : 周期表第 4～5 族の遷移金属原子

R<sup>1</sup> : 炭素数 1～30 のフッ素含有炭化水素基

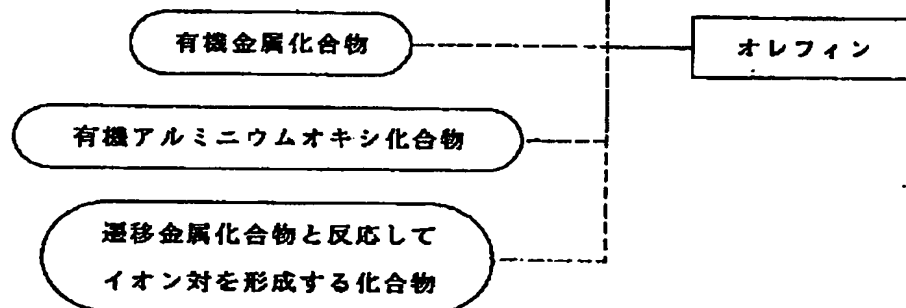
R<sup>1</sup>～R<sup>2</sup> : 水素、炭化水素基、炭化水素置換シリル基

R<sup>3</sup> : 炭化水素基、炭化水素置換シリル基

m : 1 または 2      n : M の価数を満たす数

X : ハロゲン、炭化水素等

## (B) 有機金属成分



フロントページの続き

(72) 発明者 藤田照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井化学株式会社内

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
AC08A AC09A AC18A AC19A  
AC26A AC27A AC29A AC31A  
AC37A AC38A BA01B BA02B  
BB00B BB01B BB02B BC01B  
BC06B BC12B BC15B BC16B  
BC17B BC19B BC24B BC25B  
BC27B BC29B CA14C CA35B  
CA35C CA51B CA51C CA56B  
CA56C CB55B CB55C CB86B  
CB86C EB02 EB04 EB05  
EB07 EB08 EB09 EB10 EB12  
EB13 EB14 EB18 EB21 EB22  
EB24 EB25 EB26 FA01 FA02  
FA04 GA01 GA06 GB01  
4J100 AA02P AA03P AA04P AA05P  
AA07P AA09P AA15P AA16P  
AA17P AA18P AA19P AA20P  
AA21P AB00P AB02P AB03P  
AB04P AB07P AB08P AB16P  
AC03P AC12P AC23P AG02P  
AG04P AG05P AG08P AJ02P  
AJ08P AJ09P AK31P AK32P  
AL03P AL04P AL10P AL51P  
AR03P AR04P AR09P AR11P  
AR16P AR22P AS01P AS02P  
AS03P AS04P AS11P AS15P  
AS21P AU21P BA03P BA05P  
BA06P BA16P BA20P BB18P  
BC27P BC54P CA01 FA09